

DOCKET NO.: 213151US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: NAKAMURA Toru et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP01/00228

INTERNATIONAL FILING DATE: January 16, 2001

FOR: CASTING FILM FOR PRODUCING CERAMIC GREEN SHEET AND PROCESS FOR
PRODUCING THE CASTING FILM

REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

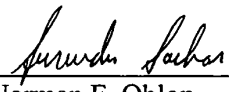
BEST AVAILABLE COPY

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

US

PCT

国際調査報告

BEST AVAILABLE COPY

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

| | | |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 FLI-200 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP01/00228 | 国際出願日 (日.月.年) 16.01.01 | 優先日 (日.月.年) 20.01.00 |
| 出願人(氏名又は名称) リンテック株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B28B1/30, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B28B1/30, B32B27/00, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP, 11-300719, A (Toyo Metallizing Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. Nos. [0020], [0021] (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP, 01-098685, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 17 April, 1989 (17.04.89), Claims; page 3, lower right column, line 19 to page 4, upper left column, line 8 (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP, 05-230436, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 September, 1993 (07.09.93), Claims; Par. No. [0008] (Family: none) | 1-6 |
| Y | EP, 559575, A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 08 September, 1993 (08.09.93), Claims; page 2, lines 5 to 9; page 5, lines 51 to 53 & JP, 06-009929, A Claims; Par. Nos. [0001], [0024] & CA, 2088865, A | 1-6 |

BEST AVAILABLE COPY

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2001 (05.04.01)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL' B 28 B 1 / 30, B 32 B 27 / 00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. CL' B 28 B 1 / 30, B 32 B 27 / 00, C 08 J 7 / 04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

BEST AVAILABLE COPY

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP, 11-300719, A, (東洋メタライジング株式会社), 2. 11月. 1999 (02. 11. 99), 特許請求の範囲, 【0020】, 【0021】 (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | JP, 01-098685, A, (三菱製紙株式会社), 17. 4月. 1989 (17. 04. 89), 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第19行~第4頁左上欄第8行 (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | JP, 05-230436, A, (日本合成ゴム株式会社), 7. 9月. 1993 (07. 09. 93), 特許請求の範囲, 【0008】 (ファミリーなし) | 1-6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩見 篤史

4T 9629

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | EP, 559575, A1, (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) , 8.9月.1993 (08.09.93) , 特許請求の範囲, 第2頁第5～9行, 第5 頁第51～53行&JP, 06-009929, A, 特許請求の範囲, 【000 1】 , 【0024】 &CA, 2088865, A | 1-6 |
| BEST AVAILABLE COPY | | |

PARENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHTANI, Tamotsu
Tomoe-Cho Annex-II 4F
8-27, Toranomom 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
JAPON

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 14 February 2001 (14.02.01) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference FLI-200 | |
| International application No. PCT/JP01/00228 | |
| International filing date (day/month/year) 16 January 2001 (16.01.01) | |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 20 January 2000 (20.01.00) |
| Applicant LINTEC CORPORATION et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 20 Janu 2000 (20.01.00) | 2000/11310 | JP | 29 Janu 2001 (29.01.01) |

BEST AVAILABLE COPY

| | |
|---|-----------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer Y. KUWAKURA |
| Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Telephone No. (41-22) 338.83.38 |

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
OHTANI, Tamotsu
Tomoe-Cho Annex-II 4F
8-27, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
JAPON

BEST AVAILABLE COPY

| | | | |
|---|--|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01) | | IMPORTANT NOTICE | |
| Applicant's or agent's file reference FLI-200 | | | |
| International application No. PCT/JP01/00228 | International filing date (day/month/year) 16 January 2001 (16.01.01) | Priority date (day/month/year) 20 January 2000 (20.01.00) | |
| Applicant LINTEC CORPORATION et al | | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,ID,IN,MX,SG,VN

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 26 July 2001 (26.07.01) under No. WO 01/53051

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|---|---|
| <p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p> | <p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p> |
|---|---|

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年7月26日 (26.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/53051 A1

- (51) 国際特許分類: B28B 1/30, B32B 27/00 (NAKAMURA, Toru) [JP/JP]; 〒338-0805 埼玉県浦和市針ヶ谷2-20-18 Saitama (JP). 柴野富四 (SHIBANO, Tomishi) [JP/JP]; 〒355-0003 埼玉県東松山市殿山町19-22 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00228
- (22) 国際出願日: 2001年1月16日 (16.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-11310 2000年1月20日 (20.01.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, ID, IN, KR, MX, SG, US, VN.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒173-0001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 徹 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: PROCESS FILM FOR USE IN PRODUCING CERAMIC GREEN SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE FILM

(54) 発明の名称: セラミックグリーンシート製造用工程フィルム及びその製造方法

(57) Abstract: A process film for use in producing a ceramic green sheet which has a substrate film and, formed thereon, a cured layer of a silicone resin compound, characterized in that the cured layer is prepared by a method comprising subjecting an addition reaction type silicone resin composition layer containing a photosensitizer which has been applied in an amount of 0.01 to 0.2 g/m² in terms of solids content to a heat treatment at a temperature of 40 to 120°C, subjecting the resultant composition to an ultraviolet radiation treatment. The process film for use in producing a ceramic green sheet is excellent in the applicability of a ceramic slurry thereto and in the property of release of a ceramic green sheet therefrom, and also exhibits high flatness in such a degree that has never been seen in a conventional process film.

[続葉有]

WO 01/53051 A1



BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約:

本発明のセラミックグリーンシート製造用工程フィルムは、基材フィルムと、その上に設けられたシリコン樹脂組成物の硬化層とを有する工程フィルムであって、該硬化層が、固形分換算塗工量 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ の光増感剤を含む付加反応型シリコン樹脂組成物層を $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理後、紫外線照射処理してなるものである。このセラミックグリーンシート製造用工程フィルムは、セラミックスラリー塗工性及びセラミックグリーンシート剥離性に優れると共に、従来にない高平坦性を有するものである。

明 細 書

セラミックグリーンシート製造用工程フィルム及びその製造方法

技術分野

本発明は、セラミックグリーンシート製造用工程フィルム及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、セラミックコンデンサや積層インダクタ素子などに用いられるセラミックグリーンシートを製造する際に使用され、基材フィルムとの密着性が良好なシリコーン樹脂組成物の硬化層が形成され、セラミックスラリー塗工性及びセラミックグリーンシート剝離性に優れると共に、従来にない高平坦性を有する工程フィルム、及びこのものを効率よく製造する方法に関するものである。

BEST AVAILABLE COPY背景技術

一般に電子機器においては、最近の小型化、軽量化に対する市場の要請に伴い、それを構成する部品の薄膜化や軽量化が必要となってきた。

例えば、これまでリード付き部品であったコンデンサやインダクタ素子などの電子部品は、所定のパターン形状を有するセラミックス層と導電層とからなる積層体を同時に焼成して内部導体を備えたモノリシック構造を形成させる技術が実用化されたことにより、小型化することが可能になってきたが、現在、一層の小型化が要求されてきている。

セラミックコンデンサを製造するには、一般にまず、チタン酸バリウムのようなペロブスカイト型結晶構造をもつ化合物などの高誘

導率セラミックス粉体と、バインダーや有機溶剤とを混合してスラリーを調製し、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの工程フィルム上に塗布、乾燥してセラミックグリーンシートを作製する。次いで、このグリーンシートに導体ペーストを用いて、スクリーン印刷などにより電極パターンを形成したのち、該セラミックグリーンシートを工程フィルムから剝離する。次に、この印刷されたセラミックグリーンシートを、所定の順序で多数積層し、加熱圧着後、裁断して所望のチップ形状とした後、焼成処理して、焼結を行う方法が用いられる。

一方、積層インダクタ素子の製造においては、一般にまず、フェライトなどの磁性セラミックス粉体を用い、前記と同様にして工程フィルム上にセラミックグリーンシートを作製する。次いで、このグリーンシートに、導体ペーストを用いて、スクリーン印刷などによりコイルパターンを形成したのち、該セラミックグリーンシートを工程フィルムから剝離する。次に、前記と同様にしてチップ形状の積層インダクタ素子を作製する方法が用いられる。

このようなチップ形状のセラミックコンデンサや積層インダクタ素子は、前述のように、小型化ニーズの対応により、一段と小型のものが要求され、これに伴い、上記セラミックグリーンシートの厚さも、現在は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、さらに薄いものが要求されている。

グリーンシートの厚さが、このように薄くなると、工程フィルムも従来のものでは対応することができず、さらに高性能のフィルム、すなわち、セラミックスラリー塗工性及びセラミックグリーンシート剝離性に優れると共に、熱収縮しわなどのない極めて高い平坦性を有する工程フィルムが必要となる。

従来、工程フィルムとしては、一般に、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）に、熱硬化付加反応型シリコーン樹脂剥離剤により、剥離処理を施したものが用いられている。しかしながら、該熱硬化付加反応型シリコーン樹脂剥離剤は、安定な硬化膜を得るためには、通常140℃以上の高温で架橋しなければならず、その結果、剥離処理工程において、PETフィルムに熱による収縮が生じるのを免れない。PETフィルムに熱収縮しわがあると、セラミックスラリーの成膜時に、均質な薄膜シート化ができないという問題が生じる。

そこで、熱収縮しわの発生をできるだけ抑制するために、熱硬化付加反応型シリコーン樹脂剥離剤による加工処理を、低温（110～130℃）条件で加工速度を遅くして行うことが試みられている。しかしながら、この場合、生産性が悪いのみならず、硬化が不充分であって、シリコーン樹脂のPETフィルムに対する密着安定性やセラミックスラリーの塗工性などに問題が生じる。

また、低温硬化可能なシリコーン樹脂剥離剤として、エポキシ基、アクリル基、メルカプト基などの官能基をもつ単独紫外線硬化型シリコーン樹脂剥離剤が知られているが、これでは、均質なシリコーン樹脂塗工面が得にくい上に、セラミックグリーンシートの剥離性が悪く、かつ不安定である。

BEST AVAILABLE COPY

発明の開示

本発明は、このような状況下で、セラミックコンデンサや積層インダクタ素子などに用いられるセラミックグリーンシートを製造する際に使用され、基材フィルムとの密着性が良好なシリコーン樹脂組成物の硬化層が形成され、セラミックスラリー塗工性及びセラミ

ックグリーンシート剥離性に優れると共に、従来にない高平坦性を有するセラミックグリーンシート製造用工程フィルムを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の優れた機能を有するセラミックグリーンシート製造用工程フィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、剥離剤として光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物を用い、基材フィルム上に特定の厚さに塗工し、所定の温度で加熱処理後、インラインで紫外線照射して硬化させることにより、基材フィルムとの密着性に優れるシリコーン樹脂組成物の硬化層が形成され、この硬化層を有するフィルムは、工程フィルムとしてその目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 基材フィルムと、その上に設けられた光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物の硬化層とを有する工程フィルムであって、上記硬化層が、固形分換算塗工量 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ の光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物層を $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理後、紫外線照射処理してなるものであることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用工程フィルム、

(2) 基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートである上記(1)のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム、

(3) 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含有することを特徴とする上記(1)又は(2)のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム、

(4) 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含有することを特徴とする上記(

1) 又は (2) のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム、
(5) 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンと、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンの混合物を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム、及び

(6) 基材フィルム上に、固形分換算塗工量 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ の光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物層を設けた後、 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理し、次いで該シリコーン樹脂組成物層に紫外線を照射して硬化させることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用工程フィルムの製造方法
を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム（以下、単に「本発明の工程フィルム」と称することがある。）は、基材フィルムと、その上に設けられたシリコーン樹脂組成物の硬化層を有するものであって、該基材フィルムとしては、特に制限はなく、セラミックグリーンシート製造用工程フィルムに、基材フィルムとして使用しうる従来公知のものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような基材フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレンやポリメチルペンテンなどのポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ酢酸ビニルフィルムなどを挙げることができるが、これらの中でポリエステルフィルムが好ましく、特に二軸延伸ポリエチレンテレフタレート

フィルムが好適である。この基材フィルムとしては、通常 $12 \sim 125 \mu\text{m}$ の厚みを有するものが用いられる。

本発明の工程フィルムにおいて、前記基材フィルム上に設けられるシリコン樹脂組成物の硬化層は、光増感剤を含む付加反応型シリコン樹脂組成物層を、加熱処理と紫外線照射処理を併用して硬化させたものである。

従来の熱硬化付加反応型シリコン樹脂剥離剤においては、安定な硬化膜を得るためには高温処理が必要であり、低温処理を行うと、硬化が不十分となって、良好な性能が得られない。その対策としては、触媒添加量を増やすことや、加工速度を落とすことなどが挙げられるが、触媒添加量の増加はポットライフに影響を与えるし、加工速度を落とすことは、生産性の低下につながる。

これに対し、本発明は、従来の熱硬化付加反応型シリコン樹脂剥離剤に光増感剤を加え、熱硬化と紫外線硬化とを併用することにより、基材フィルムとの密着性の良好なシリコン樹脂組成物の硬化層が形成され、かつ熱収縮しわなどのない極めて高い平坦性を有すると共に、優れたセラミックスラリー塗工性と安定でかつ良好なセラミックグリーンシート剥離性を有する工程フィルムが得られる。

本発明で使用される光増感剤を含む付加反応型シリコン樹脂組成物は、付加反応型シリコン樹脂（例えば官能基を有するポリジメチルシロキサン等）と架橋剤（例えばポリメチルヒドロジェンシロキサン等のシリコン樹脂等からなる架橋剤）からなる主剤に、触媒（例えば白金系触媒）と光増感剤を加えたものであり、更に所望により、付加反応抑制剤、シリコンガムやシリコンワニス等の剥離調整剤、密着向上剤などを加えてもよい。

付加反応型シリコン樹脂としては、特に制限はなく、様々なも

のを用いることができる。例えば従来の熱硬化付加反応型シリコーン樹脂剝離剤として慣用されているものを用いることができる。この付加反応型シリコーン樹脂としては、例えば分子中に、官能基としてアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンの中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。上記の分子中に官能基としてアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンの好ましいものとしては、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサン、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサン及びこれらの混合物などが挙げられるが、これらの中で、特にヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンが、硬化性に優れると共に、安定でかつ良好なグリーンシート剝離性が得られる点から好適である。

また架橋剤としては、例えば一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン、具体的には、ジメチルハイドロジェンシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖ポリ（メチルハイドロジェンシロキサン）、ポリ（ハイドロジェンシルセスキオキサン）などが挙げられる。架橋剤の使用量は、付加反応型シリコーン樹脂100重量部に対し、0.1～100重量部、好ましくは0.3～50重量部の範囲で選定される。

硬化膜の剝離特性を調節する作用を有するシリコーン樹脂としては、例えば分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基及び水素原子を有しないポリオルガノシロキサン、具体的には、トリメチルシロキシ基末端封鎖ポリジメチルシロキサン、ジメチルフェニルシロキシ基末端封鎖ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

また、触媒としては、通常白金系化合物が用いられる。この白金系化合物の例としては、微粒子状白金、炭素粉末担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウム触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、付加反応型シリコーン樹脂と架橋剤の合計量に対し、白金系金属として1～1000ppm程度である。

一方、付加反応型シリコーン樹脂組成物において用いられる光増感剤としては特に制限はなく、従来紫外線硬化型樹脂に慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この光増感剤としては、例えばベンゾイン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、 α -ジケトン類、 α -ジケトンジアルキルアセタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、その他化合物などが挙げられる。

ここで、ベンゾイン類の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ポリジメチルシロキサンの両末端にベンゾインがエーテル結合した化合物などが、ベンゾフェノン類の例としては、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、トリメチルシリル化ベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノンなどが、アセトフェノン類の例としては、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、プロピオフェノンなどが、 α -ヒドロキシケトン類の例としては、2-ヒドロキシ-1-(4-イソプロピル)フェニル-2-メチルプロパ

ン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが、 α -アミノケトン類の例としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オンなどが、 α -ジケトン類の例としてはベンジル、ジアセチルなどが、 α -ジケトンジアルキルアセタール類の例としてはベンジルジメチルアセタール、ベンジルジエチルアセタールなどが、アントラキノンの例としては、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどが、チオキサントン類の例としては、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。また、その他化合物としては、例えばトリフェニルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エステルなどの第三級アミン類や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などがある。

これらの光増感剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、主剤として用いられる前記付加反応型シリコーン樹脂と架橋剤の合計量100重量部に対し、通常0.01~30重量部、好ましくは0.05~20重量部の範囲で選定される。

さらに、付加反応抑制剤は、該組成物に室温における保存安定性を付与するために用いられる成分であり、具体例としては、3,5

ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、テトラビニルシロキサン環状体、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

本発明は、適当な有機溶剤中に、前記の光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物に、所望により用いられる各種添加成分を、それぞれ所定の割合で加え、塗工可能な粘度を有する塗工液を調製する。この際、有機溶剤としては特に制限はなく、様々なものを用いることができる。例えばトルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素化合物を始め、酢酸エチル、メチルエチルケトン及びこれらの混合物などが用いられる。

本発明においては、このようにして調製した塗工液を、前記の基材フィルムの片面又は両面に、例えばグラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピコート法などにより塗工し、固形分換算塗工量が $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ の範囲にある光増感剤を含む付加反応型樹脂組成物層を設ける。この塗工量が 0.01 g/m^2 未満ではセラミックグリーンシートの剥離性が悪く、一方 0.2 g/m^2 を超えるとセラミックスラリー塗工時にハジキが発生するなど、セラミックスラリーの塗工性が低下する。セラミックグリーンシートの剥離性及びセラミックスラリーの塗工性などを考慮すると、この塗工量は、 $0.05 \sim 0.12 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に $0.07 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ の範囲が好適である。

本発明においては、この付加反応型シリコーン樹脂組成物層が設けられた基材フィルムを、まず $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱処理して、該シリコーン樹脂組成物層を予備硬化させる。この加熱処理温度が 40°C 未満では乾燥や予備硬化が不十分となるおそれが

あり、一方120℃を超えると熱収縮しわが生じ、本発明の目的が達せられない。乾燥や予備硬化及び熱収縮しわの発生などを考慮すると、この加熱処理温度は、50～100℃の範囲が好ましい。

本発明においては、このようにして加熱処理された該シリコン樹脂組成物の予備硬化層に、インラインで紫外線照射を行い、完全に硬化させる。この際、紫外線ランプとして、従来公知のもの、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、無電極紫外線ランプなどを用いることができるが、紫外線発光効率、赤外線照射量などから、基材フィルムに対する熱損傷が少なく、かつシリコン樹脂組成物層の硬化性が良いことなどから、無電極紫外線ランプが好ましい。この無電極紫外線ランプには、フュージョン社製のDバルブ、Hバルブ、H+バルブ、Vバルブなどがあるが、特にHバルブ及びH+バルブが好適である。なお、ここで紫外線照射出力としては、適宜選定すればよいが、通常は30W/cm～600W/cm、好ましくは50W/cm～360W/cmである。

紫外線照射処理時の温度については特に制限はなく、インラインにおいて紫外線照射処理を行うのであれば、加熱処理直後の加熱された状態や、室温状態などのいずれであってもよい。

このようにして、基材フィルムの片面又は両面に、付加反応型シリコン樹脂組成物の硬化層が、基材フィルムとの密着性良く形成され、熱収縮しわなどがなく、極めて高い平坦性を有すると共に、セラミックスラリーの塗工性及びセラミックグリーンシートの剥離性に優れる本発明の工程フィルムが得られる。

本発明の工程フィルムは、セラミックグリーンシート製造用として用いられ、グリーンシートの厚みが好ましくは20μm以下、よ

り好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシート製造用として好適である。

本発明の工程フィルムが適用されるセラミックグリーンシートとしては、例えばチップ形状のセラミックコンデンサに用いられる高誘電率のセラミックグリーンシートや、チップ形状の積層インダクタ素子に用いられる磁性セラミックグリーンシートなどが挙げられるが、特に、小型携帯機器向けのチップサイズが 1005 形状の極小サイズのセラミックコンデンサに用いられるグリーンシート製造用に、本発明の工程フィルムを適用するのが望ましい。

セラミックコンデンサに用いられるセラミックグリーンシートにおける高誘電率のセラミックとしては、ペロブスカイト型結晶構造をもつ化合物、例えばチタン酸バリウム (BaTiO_3) を始め、 PbTiO_3 、 KNbO_3 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ など、さらには $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 PbNb_2O_6 、 PbTa_2O_6 などが挙げられる。

一方、積層インダクタ素子に用いられるセラミックグリーンシートにおける磁性セラミックとしては、例えばZn系フェライト、Ni系フェライト、Mn系フェライト、Mg系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mg-Zn系フェライト、Ni-Cu-Zn系フェライト、Mn-Mg-Zn系フェライトなどのスピネル型フェライト、あるいは六方晶型フェライトなどが挙げられる。

セラミックグリーンシートを作製するには、例えばセラミック粉体と適当な溶剤とポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ブチラール系バインダー、アクリル系バインダーなどのバインダーとを混合して、スラリーを調製し、これをドクターブレード

などを用いて、本発明の工程フィルム上に塗工し、乾燥処理して、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みのセラミックグリーンシートを形成させる。

セラミックコンデンサに用いられるグリーンシートの場合、セラミック粉体として前記の高誘電率のセラミック粉体を用い、形成されたグリーンシートに、金属導電体を含む印刷導体ペーストを用い、スクリーン印刷などにより、所望の電極パターン（内部電極パターン）を形成させる。このセラミックグリーンシートを工程フィルムから剝離し、通常 100 枚以上積層し、加熱圧着後、裁断して所望のチップ形状としたのち、焼成を行い、焼結することにより、内部電極を備えたモノリシック構造のチップ状セラミックコンデンサが得られる。

積層インダクタ素子の場合は、セラミック粉体として前記の磁性セラミック粉体を用い、上記のセラミックコンデンサの場合と同様に、セラミックグリーンシートに所望のコイルパターン（内部導体パターン）を形成させたのち、同様の操作を行うことにより、内部導体を備えたモノリシック構造のチップ状積層インダクタ素子が得られる。

次に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明は、これらの例によって何ら制限されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られた工程フィルムの諸特性を、以下に示す要領に従い評価した。

（１）硬化性

工程フィルムにおける硬化被膜表面を指で強く 10 回擦り、曇り（スミアー）や脱落（ラブオフ）を観察し、下記の判定基準で評価した。

◎：曇りや脱落が全くない。

○：曇りが僅かにみられる（実用上問題なし）。

△：曇り及び脱落が少しみられる（実用上問題となる場合がある）。

×：曇りが多くみられ、脱落もかなり多く起こる（実用上問題がある）。

××：脱落が多く発生し、硬化不十分である。

（２）シリコン樹脂非移行性

工程フィルムにおける硬化被膜上にPETフィルムを貼り合わせ、 1.97 N/mm^2 の荷重をかけ、24時間放置したのち、PETフィルムを剥がし、その貼り合わせ面にマジックインキで描画し、ハジキ具合により、シリコン樹脂の有無を確認し、シリコン樹脂非移行性を下記の判定基準に従い評価した。

◎：全く移行していない。

○：僅かに移行がみられる（実用上問題なし）。

△：若干移行がみられる（実用上問題となる場合がある）。

×：かなり移行がみられる（実用上問題あり）。

××：非常に多くの移行がみられる。

（３）平坦性〔熱収縮しわ〕

工程フィルムにおけるしわを目視で観察すると共に、硬化被膜上に厚みが $6\text{ }\mu\text{m}$ となるようにセラミックスラリーを塗工し、均一塗工が可能かどうかを調べ、下記の判定基準に従い、平坦性を評価した。

◎：極めて良好。

○：良好（実用上問題なし）。

△：やや劣る（実用上問題となる場合がある）。

×：劣る（実用上問題あり）。

××：非常に劣る

（４）硬化被膜の密着性（７０日後）

シリコーン処理後７０日間経過した工程フィルムにおける硬化被膜表面を、指で強く１０回擦り、ＰＥＴフィルムからの硬化被膜の脱落の有無を観察し、硬化被膜の密着性を下記の判定基準に従い評価した。

◎：脱落が全くみられない。

○：脱落が僅かにみられる（実用上問題なし）。

△：脱落が少しみられる（実用上問題となる場合がある）。

×：脱落がかなり多くみられる（実用上問題がある）。

××：脱落が多くみられる。

（５）ＢａＴｉＯ₃スラリー塗工性、フェライトスラリー塗工性
チタン酸バリウム（ＢａＴｉＯ₃）粉体又はＮｉ－Ｃｕ－Ｚｎ系フェライト粉体１００重量部、ポリビニルブチラール１０重量部、ジブチルフタレート１０重量部に、トルエンとエタノールとの混合液を加え、ボールミルにて混合、分散させて、ＢａＴｉＯ₃スラリー及びフェライトスラリーをそれぞれ調製した。各セラミックスラリーを、工程フィルム上に乾燥後の厚みが６μｍとなるように均一に塗工し、乾燥処理してそれぞれグリーンシートを作製した。この際、スラリー塗工時の濡れ性（ハジキ、塗工ムラ）を目視観察し、下記の判定基準に従い、ＢａＴｉＯ₃スラリー塗工性及びフェライトスラリー塗工性を評価した。

◎：極めて良好。

○：良好（実用上問題なし）。

△：やや劣る（実用上問題となる場合がある）。

×：劣る（実用上問題あり）。

××：非常に劣る。

（６）B a T i O₂：グリーンシート剥離性、フェライトグリーンシート剥離性

上記（５）と同様にして、それぞれグリーンシートを作製し、各グリーンシート上に粘着テープ（日東電工社製、商品名：３１Ｂテープ）を貼り合わせる。各試料を２３℃、６５％RH条件下に２４時間放置後、２０mm幅に切断し、引張り試験機を用いて１８０°の角度で１００m／分の速度で工程フィルム側を剥がし、剥離するに要する力（剥離力）をそれぞれ測定した。また、各グリーンシートを塗工機により作製し、剥離フィルムからの剥離性を下記の判定基準に従って評価した。

◎：極めて良好。

○：良好（実用上問題なし）。

△：やや劣る（実用上問題となる場合がある）。

×：劣る（実用上問題あり）。

××：非常に劣る。

実施例 1

ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンと架橋剤（ポリメチルハイドロジェンシロキサン）からなる主剤を主成分とした付加反応型シリコーン樹脂剥離剤（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名：LTC-760A）１００重量部に、白金系触媒（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名：SRX-212）を２重量部加えた付加反応型シリコーン樹脂組成物の、該主剤１００重量部当たり、光増感剤のアセトフェノン１重量部を添加し、トルエンを主成分とする有機溶剤で希釈して、固形分濃度１

重量%の塗工液を調製した。

この塗工液を、厚み $38\ \mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム上に、乾燥後の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ (固形分塗工量 $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$) になるようにグラビアコート法により均一に塗工した。次いで、 50°C の熱風循環式乾燥機にて20秒間加熱処理したのち、直ちにフュージョンHバルブ $240\ \text{W}/\text{cm}^1$ 灯取付のコンベア式紫外線照射機(熱線カットフィルターはハイディフュージョンタイプを使用)により、コンベアスピード $40\ \text{m}/\text{分}$ の条件で紫外線照射し、シリコーン樹脂組成物を硬化させ、工程フィルムを作製した。

この工程フィルムの諸特性を第1表に示す。

実施例2

実施例1において、熱風循環式乾燥機の温度を 90°C に変えた以外は、実施例1と同様にして工程フィルムを作製した。

得られた工程フィルムの性能は実施例1と同様であった。このフィルムの諸特性を第1表に示す。

実施例3

ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンと架橋剤(ポリメチルヒドロジェンシロキサン)からなる主剤を主成分とした付加反応型シリコーン樹脂剥離剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名:SRX-211)100重量部に、白金系触媒(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名:SRX-212)を2重量部加えた付加反応型シリコーン樹脂組成物の、該主剤100重量部当たり、光増感剤のアセトフェノン1重量部を添加し、トルエンを主成分とする有機溶剤で希釈して、固形分濃度1重量%の塗工液を調製した。この塗工液を用い、実施例2と同様にして工程フィルムを作製した。

BEST AVAILABLE COPY

この工程フィルムの諸特性を第 1 表に示す。

実施例 4

実施例 3 で用いたビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含む付加反応型シリコーン樹脂組成物と実施例 1 で用いたヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含む付加反応型シリコーン樹脂組成物との重量比 1 : 1 の混合物からなる付加反応型シリコーン樹脂組成物の、該主剤 100 重量部当たり、光増感剤のアセトフェノン 1 重量部を添加し、トルエンを主成分とする有機溶剤で希釈して、固形分濃度 1 重量%の塗工液を調製した。この塗工液を用い、実施例 2 と同様にして工程フィルムを作製した。

この工程フィルムの諸特性を第 1 表に示す。

比較例 1

実施例 3 で用いた付加反応型シリコーン樹脂組成物を、トルエンを主成分とする有機溶剤で希釈して、固形分濃度 1 重量%の塗工液を調製した。この塗工液を、実施例 1 と同様にして二軸延伸 PET フィルム上に塗工し、110℃の熱風循環式乾燥機にて30秒間加熱処理し、工程フィルムを作成した。

この工程フィルムの諸特性を第 1 表に示す。

比較例 2

比較例 1 において、熱風循環式乾燥機の温度を150℃に変えた以外は、比較例 1 と同様にして工程フィルムを作製した。

この工程フィルムの諸特性を第 1 表に示す。

比較例 3

エポキシ基を官能基とするポリジメチルシロキサンを主成分とした既存の紫外線硬化型エポキシ開環重合型シリコーン樹脂剥離剤（東芝シリコーン社製、商品名：UV9300）を、二軸延伸 PET

フィルム上に塗工したのち、加熱処理は行わないで、実施例 1 と同じ条件で紫外線照射を行い、シリコーン樹脂剝離剤を硬化させ、工程フィルムを作製した。この工程フィルムの諸特性を第 1 表に示す。

第 1 表 - 1

| | 硬化性 | シリコーン樹脂 非移行性 | 平坦性 〔熱収縮しわ〕 | 硬化被膜 密着性 〔70日後〕 |
|-------|-----|-----------------|----------------|-----------------------|
| 実施例 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例 1 | △ | × | △ | × |
| 比較例 2 | ◎ | ◎ | ×× | ◎ |
| 比較例 3 | ◎ | ○ | ◎ | ○ |

BEST AVAILABLE COPY

第 1 表 - 2

| | スラリー塗工性 | |
|-------|--------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | フェライト |
| 実施例 1 | ◎ | ◎ |
| 実施例 2 | ◎ | ◎ |
| 実施例 3 | ◎ | ◎ |
| 実施例 4 | ◎ | ◎ |
| 比較例 1 | × | × |
| 比較例 2 | ×× | ×× |
| 比較例 3 | × | × |

BEST AVAILABLE COPY

第 1 表 - 3

| | グリーンシート剥離性 | | | |
|-------|--------------------|-----|------------------|-----|
| | BaTiO ₃ | | フェライト | |
| | 剥離力 (mN/20mm) | 剥離性 | 剥離力 (mN/20mm) | 剥離性 |
| 実施例 1 | 5.39 | ◎ | 5.49 | ◎ |
| 実施例 2 | 5.39 | ◎ | 5.49 | ◎ |
| 実施例 3 | 9.41 | ○ | 9.51 | ○ |
| 実施例 4 | 5.49 | ◎ | 5.59 | ◎ |
| 比較例 1 | 16.66 | ×× | 16.86 | ×× |
| 比較例 2 | — | — | — | — |
| 比較例 3 | — | × | — | × |

実施例 5

実施例 2 において、固形分塗工量が 0.04 g/m^2 になるように塗工した以外は、実施例 2 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 2 表に示す。

実施例 6

実施例 2 において、固形分塗工量が 0.06 g/m^2 になるように塗工した以外は、実施例 2 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 2 表に示す。

実施例 7

実施例 2 において、固形分塗工量が 0.12 g/m^2 になるように塗工した以外は、実施例 2 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 2 表に示す。

実施例 8

実施例 2 において、固形分塗工量が 0.20 g/m^2 になるように塗工した以外は、実施例 2 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 2 表に示す。

第 2 表 - 1

| | スラリー塗工性 | |
|-------|--------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | フェライト |
| 実施例 5 | ◎ | ◎ |
| 実施例 6 | ◎ | ◎ |
| 実施例 7 | ◎ | ◎ |
| 実施例 8 | ○ | ○ |

BEST AVAILABLE COPY

第 2 表 - 2

| | グリーンシート剥離性 | | | |
|-------|--------------------|-----|------------------|-----|
| | BaTiO ₃ | | フェライト | |
| | 剥離力 (mN/20mm) | 剥離性 | 剥離力 (mN/20mm) | 剥離性 |
| 実施例 5 | 7.84 | ○ | 8.04 | ○ |
| 実施例 6 | 5.39 | ◎ | 5.49 | ◎ |
| 実施例 7 | 5.39 | ◎ | 5.49 | ◎ |
| 実施例 8 | 5.59 | ◎ | 5.78 | ◎ |

実施例 9

実施例 3 において、熱風循環式乾燥機の温度を 50℃ に変えた以外は、実施例 3 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 3 表に示す。

実施例 10

実施例 3 において、熱風循環式乾燥機の温度を 100℃ に変えた以外は、実施例 3 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 3 表に示す。

実施例 11

実施例 3 において、熱風循環式乾燥機の温度を 120℃ に変えた以外は、実施例 3 と同様にして工程フィルムを作製した。

これらの結果を第 3 表に示す。

BEST AVAILABLE COPY

第 3 表

| | 硬化性 | 平 坦 性 〔熱収縮しわ〕 |
|--------|-----|------------------|
| 実施例 9 | ◎ | ◎ |
| 実施例 10 | ◎ | ◎ |
| 実施例 11 | ◎ | ○ |

産業上の利用可能性

本発明によれば、基材フィルム上に、加熱処理と紫外線照射処理を併用してシリコーン樹脂組成物の硬化層を設けることにより、セラミックコンデンサや積層インダクタ素子などに用いられるセラミックグリーンシートを製造する際に使用され、基材フィルムとの密着性が良好なシリコーン樹脂組成物の硬化層が形成され、セラミックスラリー塗工性及びセラミックグリーンシート剥離性に優れると共に、従来にない高平坦性を有するセラミックグリーンシート製造用工程フィルムを容易に得ることができる。

BEST AVAILABLE COPY

請求の範囲

1. 基材フィルムと、その上に設けられた光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物の硬化層とを有する工程フィルムであって、上記硬化層が、固形分換算塗工量 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ の光増感剤を含む付加反応型シリコーン樹脂組成物層を $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理後、紫外線照射処理してなるものであることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用工程フィルム。
2. 基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートである請求の範囲第1項記載のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム。
3. 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム。
4. 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム。
5. 付加反応型シリコーン樹脂組成物が、ヘキセニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンと、ビニル基を官能基とするポリジメチルシロキサンとの混合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のセラミックグリーンシート製造用工程フィルム。
6. 基材フィルム上に、固形分換算塗工量 $0.01 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$

の光増感剤を含む付加反応型シリコン樹脂組成物層を設けた後、
40～120℃の温度で加熱処理し、次いで該シリコン樹脂組成
物層に紫外線を照射して硬化させることを特徴とするセラミックグ
リーンシート製造用工程フィルムの製造方法。

BEST AVAILABLE COPY